

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/059772 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 10/02**,  
4/14

(74) Anwalt: **HAGEMANN, Heinrich**; Meissner, Bolte &  
Partner, Postfach 86 03 29, 81630 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/014590**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Dezember 2003 (19.12.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 61 049.5 24. Dezember 2002 (24.12.2002) DE  
103 09 842.9 6. März 2003 (06.03.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **PENOX GMBH** [DE/DE]; Deutz-Mülheimer Strasse  
173, 51063 Köln (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder und  
(72) Erfinder: **NITSCHKE, Werner** [DE/DE]; Papenbusch 3,  
59558 Lippstadt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEIN, Ian** [DE/DE];  
Tennisweg 30, 38667 Bad Harzburg (DE).

(54) Title: ADDITIVE FOR PRODUCING THE POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LEAD STORAGE BATTERIES, A  
METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

(54) Bezeichnung: ADDITIV ZUR HERSTELLUNG DER POSITIVEN AKTIVEN MASSE FÜR BLEIAKKUMULATOREN  
EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an additive for producing the positive active material for lead storage batteries based on fine-particle 4-basic lead sulfate. The additive contains a 4-basic lead sulfate having an average particle size less than approximately 3 µm, and contains fine-particle silicic acid for preventing the agglomeration of the particles of the 4-basic lead sulfate. This additive, during ripening, ensures the formation of the structure of a 4-basic lead sulfate crystal with a very narrow range of crystal sizes and a very homogenous distribution. The subsequent electrochemical formation into lead dioxide leads to the production of particularly powerful lead storage batteries. The invention also relates to a method for producing the inventive additive and to the advantageous use thereof in the positive material for ripening and drying separated and unseparated plates during the production of lead storage batteries.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Additiv zur Herstellung der positiven aktiven Masse für Bleiakkulatoren auf der Basis feinteiligen 4-basischen Bleisulfats. Das Additiv enthält ein 4-basisches Bleisulfat einer mittleren Teilchengröße von kleiner als etwa 3 µm sowie zur Verhinderung der Agglomeration der Teilchen des 4-basischen Bleisulfats feinteilige Kieselsäure. Dieses Additiv gewährleistet bei der Reifung die Ausbildung der Struktur eines 4-basischen Bleisulfatkristalls mit sehr enger Bandbreite an Kristallgrößen und sehr homogener Verteilung. Bei der nachfolgenden elektrochemischen Formation zu Bleidioxid führt dies zu besonders leistungsfähigen Bleiakkulatoren. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Additivs sowie dessen vorteilhafte Verwendung in der positiven Masse für die Reifung und Trocknung von vereinzelt und nicht vereinzelt Platten bei der Herstellung von Bleiakkulatoren.

WO 2004/059772 A2

Additiv zur Herstellung der positiven aktiven Masse für Bleiakкумуляtoren,  
ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

5

Die Erfindung betrifft ein Additiv zur Herstellung der positiven aktiven Masse für Bleiakкумуляtoren auf der Basis feinteiligen 4-basischen Bleisulfats, ein Verfahren zur Herstellung dieses Additivs sowie die Verwendung des Additivs zu dem genannten Zweck.

10

Nach dem Stand der Technik werden die positiven Platten bei der Herstellung von Bleiakкумуляtoren nach der Pastierung der Gitter mit der positiven aktiven Masse in sogenannten Reifungs- und Trocknungskammern in Chargen oder kontinuierlich gereift und getrocknet. Aus den Hauptinhaltsstoffen in Form von Bleioxid, Wasser sowie Bleisulfat werden durch die Reifung 3-basische ( $3\text{PbOPbSO}_4$ ) und/oder 4-basische ( $4\text{PbOPbSO}_4$ ) Bleisulfate gebildet. Die Platten werden überwiegend in Stapeln auf Paletten ohne Auflockerung gelegt. Seltener werden sie auf Paletten ohne Auflockerung gestellt oder im speziellen Fall von Doppelgittern mit außenliegenden Fahnen locker in Gestelle gehängt.

20

Für die Reifung zu 3-basischem Bleisulfat mit Kristallgrößen  $< 10\mu\text{m}$  ist es gängige Praxis, die Platten bei etwa  $55^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 12 bis 24 Stunden zu reifen und anschließend zu trocknen. Je nach dem verwendeten Oxid sowie der gewünschten Restfeuchte dauert die Trocknung bis zu einigen Tagen.

25

Abhängig von den chemischen und physikalischen Bedingungen findet im Temperaturbereich von  $60$  bis  $70^\circ\text{C}$  ein Phasenübergang von der Bildung von 3-basischem zur Bildung von 4-basischem Bleisulfat statt. Für die Reifung zu 4-basischem Bleisulfat werden die Platten nach gängiger Praxis einige Stunden im Wasserdampf bei einer Temperatur von üblicherweise  $> 80^\circ\text{C}$  gereift und anschließend, wie bei 3-basisch gereiften Platten, getrocknet. Ein wesentlicher Nachteil bei einer derartigen Reifung unter Wasserdampf ist die Entstehung von grobkristallinen 4-basischen Bleisulfatkristallen, wobei Kristallgrößen  $> 50\mu\text{m}$  auftreten können.

30

35 Die gereifte aktive Masse der positiven Platten wird während der nachfolgenden

-2-

Formation elektrochemisch zu Bleidioxid umgewandelt. Die Umwandlung der basischen Bleisulfate gestaltet sich mit zunehmender Kristallgröße aufwendiger und langwieriger. Die benötigte elektrische Energiemenge zur Umwandlung einer grobkristallinen Struktur ist um mehr als 25% höher als diejenige einer feinkristallinen Struktur. Hier  
5 soll unter "feinkristalliner Struktur" ein Material verstanden werden, bei dem die Kristallgröße  $< 10 \mu\text{m}$  ist. Bei einer grobkristallinen Struktur liegen Kristalle  $> 30 \mu\text{m}$  vor. Zur vollständigen Formierung sind darüber hinaus Standzeiten einzulegen. Durch die Einbringung der höheren Energiemenge und die Notwendigkeit von einzulegenden Standzeiten nimmt die Formation von grobkristallinem 4-basischen Bleisulfat in der  
10 Regel eine wesentlich längere Zeit in Anspruch.

Die Reifung zu 4-basischen Bleisulfaten ist vorteilhaft bei Bleiakкумуляtoren mit antimonfreien Legierungen für die positiven Gitter. Bleiakкумуляtoren mit antimonfreien Legierungen für die positiven Gitter und 4-basisch gereiften, positiven  
15 aktiven Massen weisen eine stabile Kapazität bei zyklischer Belastung auf und haben eine deutlich verlängerte Lebensdauer. Bleiakкумуляtoren mit antimonhaltigen Legierungen der positiven Gitter werden zunehmend durch antimonfreie Gitter ersetzt, da diese Bleiakкумуляtoren darüber hinaus eine längere Lagerfähigkeit sowie einen sichtlich geringeren Wasserverbrauch aufweisen.

20 Aus diesem Grund besteht ein großes Interesse an Verfahren sowie Möglichkeiten, positive Platten zu feinkristallinem 4-basischen Bleisulfat zu reifen. Nach dem Stand der Technik sind hierzu zwei Verfahren herauszustellen:

25 Nach einer üblichen Fertigungspraxis werden die Platten zunächst 3-basisch gereift und auf vorteilhafterweise unter 0,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet. Anschließend erfolgt eine mehrstündige Wasserdampfbehandlung bei Temperaturen von üblicherweise  $> 80^\circ\text{C}$ . Während dieser Phase wird das 3-basische Bleisulfat in 4-basisches Bleisulfat umgewandelt. Die Kristallgröße bleibt hierbei nahezu unverändert, sofern die Feuchte während der Wasserdampfbehandlung der Platten etwa 2 Gew.-% nicht überschreitet.  
30 Bei zu feuchten Platten tritt ein Wachstum zu grobkristallinem 4-basischen Bleisulfat auf. Bei einem ordnungsgemäß ausgeführten Verfahren liegen nach einer anschließenden erneuten Trocknung Platten mit feinkristallinem 4-basischen Bleisulfat vor. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens besteht in der langen Prozesszeit. Darüber

-3-

hinaus ist die Paste-Gitter-Anbindung schlechter als bei den im Wasserdampf unmittelbar zu grobkristallinem 4-basischen Bleisulfat gereiften positiven Platten. Die Größe der Kristalle des 4-basischen Bleisulfats kann nicht gesteuert werden und liegt bei Kristallgrößen  $< 3 \mu\text{m}$ . Dies kann bei zyklischer Tiefentladung von nassen  
5 Bleiakkumulatoren zu einer irreparablen Schädigung der positiven Elektroden und somit zur Verkürzung der Gebrauchsdauer der Bleiakkumulatoren führen.

In einem zweiten bekannten Verfahren wird der aktiven positiven Masse während des Herstellungsprozesses zuvor kleingemahlenes 4-basisches Bleisulfat zugegeben. Die  
10 Reifung erfolgt in der gleichen Weise wie bei der angesprochenen Reifung zu grobkristallinem 4-basischen Bleisulfat unter Wasserdampf und vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb  $80^\circ\text{C}$ . Die zugegebenen kleingemahlenen 4-basischen Bleisulfatkristalle von  $< 1 \mu\text{m}$  Durchmesser wirken als Keimbildner und erlauben vereinzelt Platten ein gezieltes Kristallwachstum zu einer feinkristallinen 4-basischen  
15 Kristallstruktur. Dieses Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit, eine Auflockerung der Platten z.B. durch Hängen von Doppelplatten auf Abstand oder durch eine Klimamembran zwischen Einzelplatten. Es ist heutige gängige Praxis bei der Herstellung von Platten  
20 von Bleiakkumulatoren, diese nach der Pastierung ohne Abstandshalter in Stapeln abzustapeln und im Stapel zu reifen. Die Notwendigkeit einer Vereinzelung der Platten stellt somit einen erheblichen Mehraufwand dar. So können die heutigen Anlagen und Techniken für die Plattenherstellung nicht ohne neue Zusatzeinrichtungen bzw. erheblichen Änderungen genutzt werden. Die Auflockerung der Platten durch  
25 Zwischenräume oder Klimamembranen führt zu mehr Platzbedarf, wodurch das Fassungsvermögen an Platten bei bestehenden Reifungs- und Trocknungskammern erheblich reduziert wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die im Zusammenhang mit dem Stand der Technik aufgezeigten Probleme zu beheben, insbesondere einen technischen Vorschlag  
30 zu unterbreiten, wie Platten in Stapeln zu feinkristallinem 4-basischen Bleisulfat gereift werden können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Additiv zur Herstellung der positiven

-4-

aktiven Masse für Bleilakkumulatoren auf der Basis feinteiligen 4-basischem Bleisulfats gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es ein 4-basisches Bleisulfat einer mittleren Teilchengröße von weniger als etwa 3 µm sowie zur Verhinderung der Agglomeration der Teilchen des 4-basischen Bleisulfats feinteilige Kieselsäure enthält.

5

Es hat sich bei dem Einsatz des erfindungsgemäßen Additivs gezeigt, dass dann besonders gute Effekte und Vorteile erzielbar sind, wenn die mittlere Teilchengröße des 4-basischen Bleisulfats insbesondere weniger als etwa 1,5 µm beträgt. Der Rahmen von etwa 0,2 bis 0,9 µm erweist sich als besonders vorteilhaft. Ein Unterschreiten des Wertes von 0,2 µm würde wirtschaftlich keinen Vorteil bringen. Mit zunehmender mittlerer Teilchengröße muß die Menge an Additiv erhöht werden, so dass auch hier aus wirtschaftlichen Gründen ein Überschreiten des oberen Wertes vermieden werden sollte.

10

15

Eine zu feine Teilchengröße der Kieselsäure ist vorzugsweise zu vermeiden. Dabei hat sich gezeigt, daß die im Handel erhältlichen feinteiligen Kieselsäuren dann von besonderem Vorteil sind, wenn deren spezifische Oberfläche nach BET weniger als 300 m<sup>2</sup>/g, insbesondere weniger als 150 m<sup>2</sup>/g beträgt. Die im Handel erhältlichen feinteiligen Kieselsäuren werden üblicherweise durch die Angabe der spezifische Oberfläche in der Typenbezeichnung klassifiziert. Vor allem kann eine Korrelation zwischen den Angaben zur spezifischen Oberfläche der feinteiligen Kieselsäure und den entsprechenden Teilchengrößen im alkalischen Bereich, der bei der Herstellung der aktiven Massen vorliegt, vorgenommen werden.

20

25

Die mittlere Teilchengröße der eingesetzten feinteiligen Kieselsäuren liegt bei einer derartigen Betrachtungsweise zweckmäßigerweise in dem Bereich zwischen etwa 10 und 120 nm, insbesondere zwischen etwa 20 und 80 nm, wobei der Bereich von etwa 40 bis 60 nm besonders vorteilhaft ist. Wird der Wert von etwa 10 nm unterschritten, dann stellt sich nicht die gewünschte Wirkung im Hinblick auf die Vermeidung der Agglomeration der Teilchen des 4-basischen Bleisulfats ein. Der Wert von 120 nm könnte in Einzelfällen auch prinzipiell überschritten werden, wenngleich die wünschenswerten Effekte in dem angesprochenen Rahmen von etwa 40 bis 60 nm am besten in Erscheinung treten.

30

-5-

Wenn die Teilchen zu klein sind, dann führt dies dazu, dass während der Reifung eine breite Kornverteilung von 4-basischen Bleisulfatkristallen unterschiedlicher Kristallgröße auftritt. Bei Verwertung derartiger Kieselsäuren können 4-basische Bleisulfatkristalle einer Teilchengröße von größer als 10 µm nicht vermieden werden. Diese treten teils  
5 einzeln verteilt, teils in Nestern auf und können Kristallgrößen erreichen, wie sie üblicherweise bei zu grobkristallinen gereiften Platten zu finden sind. In dem angesprochenen Rahmen der Teilchengröße von insbesondere etwa 20 bis 80 nm und ganz besonders von etwa 40 bis 60 nm wird die Agglomeration der feingemahlenden 4-basischen Impfkristalle verhindert. Darüber hinaus wird es gewährleistet, dass sehr  
10 homogene feinkristalline 4-basische Bleisulfatkristallstrukturen bei der Reifung entstehen. Die Endgröße der 4-basischen Bleisulfatkristalle wird durch die Menge an zugegebenem Mikrosulfat gesteuert. Aus wirtschaftlichen Gründen hat es sich für Bleiakкумуляtoren mit freier Schwefelsäure als Elektrolyten als vorteilhaft erwiesen, die Menge derartig festzulegen, dass eine feinkristalline 4-basische Kristallstruktur mit  
15 Kristallgrößen in einer Bandbreite von etwa 5 bis 10 µm erzielt wird. Für eine derartige Verteilung ist eine einfache Formation möglich. Bei verschlossenen Bleiakкумуляtoren mit festgelegtem Elektrolyten in Gelen oder mikroporösem Glasvlies kann eine Verschiebung zu kleineren Kristallgrößen unter Erhöhung der Menge an Mikrosulfat vorteilhaft sein. Als Richtwerte können bei Zugabe von etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-% der  
20 erfindungsgemäßen Aufschlämmung die Kristallgrößen des 4-basischen Bleisulfates nach der Reifung der aktiven Masse im Bereich von etwa 2 bis 10 µm gesteuert werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird vorgeschlagen die Menge an Aufschlämmung so festzulegen, daß für (a) sogenannte nasse Bleiakкумуляtoren Kristallgrößen von etwa 5 bis 10 µm durch Zugabe von etwa 0,5 bis 2%  
25 Aufschlämmung und für (b) verschlossene Batterien von etwa 2 bis 5 µm durch Zugabe von etwa 2 bis 3 Gew. -% erhalten werden. Demzufolge wird der wünschenswerte Effekt durch die Menge an zugegebenem Mikrosulfat und nicht durch Prozessparameter gemäß üblichem Vorgehen gesteuert (Temperatur, Feuchte und Zeit).

30 Im Rahmen der Erfindung unterliegt der Fachmann bezüglich der Auswahl der feinteiligen Kieselsäure keiner wesentlichen Einschränkung. Vorzugsweise werden jedoch pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, und zwar "hydrophobe" und / oder "hydrophile" Qualitäten.

-6-

Bezüglich des Mengenverhältnisses von basischem Bleisulfat und feinteiliger Kieselsäure in dem erfindungsgemäßen Additiv gibt es keine kritische Begrenzung. Selbstverständlich muß der Anteil an feinteiliger Kieselsäure so hoch gewählt werden, dass der wünschenswerte Effekt der Verhinderung der Agglomeration der Teilchen des 4-basischen Bleisulfats im angestrebten Umfange stattfindet. Zweckmäßigerweise wird die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Additivs so eingestellt, dass, bezogen auf das Gesamtgewicht aus 4-basischem Bleisulfat und feinteiliger Kieselsäure, etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere etwa 0,02 bis 5 Gew.-% feinteilige Kieselsäure vorliegen. Ganz besonders wird der Bereich von etwa 0,05 bis 0,5 Gew.-% gewählt. Unter dem Wert von 0,01 Gew.-% feinteiliger Kieselsäure wird nicht mehr hinlänglich die Agglomeration verhindert. Bei einem Wert von mehr als 10 Gew.-% findet keine wesentliche Steigerung dieses gewünschten Effektes mehr statt.

Nach dem später noch beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren wird das Additiv in Form einer wässrigen Aufschlämmung erhalten. Diese wird bei noch später angesprochenen Verwendungsmöglichkeiten bevorzugt. Gleichwohl ist es möglich, die erhaltenen wässrigen Aufschlämmungen zu einem Pulver zu trocknen, wobei dieses vorzugsweise durch Sprühtrocknen der wässrigen Aufschlämmung erhalten wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dass die angesprochene wässrige Aufschlämmung, die ohne Trocknen der angestrebten Verwendung zugeführt wird, einen Feststoffgehalt von etwa 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere von etwa 20 bis 50 Gew.-%, aufweist. Wird der Höchstwert von 70 Gew.-% überschritten, dann ist die gleichmäßige Einarbeitung in die positive aktive Masse erschwert oder ausgeschlossen. Die Gleichmäßigkeit bzw. Homogenität der fertigen positiven aktiven Masse ist erforderlich, um durch die Reifung eine homogene Korngrößenverteilung mit enger Bandbreite zu erzielen. Theoretisch ist die untere Begrenzung des Feststoffgehaltes der erfindungsgemäßen wässrigen Aufschlämmung nur durch Pastenrezeptur bezüglich des Wassergehaltes limitiert.

Gegenstand der Erfindung ist des weiteren ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Additivs, wie es vorstehend geschildert wurde. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass 4-basisches Bleisulfat in wässrigem Medium bis auf eine Teilchengröße von weniger als etwa 3 µm nassvermahlen wird, wobei dem vermahlten oder dem zu vermahlenden 4-basischen Bleisulfat feinteilige Kieselsäure der vorstehend beschriebenen Art zugemischt wird. Dabei erfolgt das Nassvermahlen

-7-

vorzugsweise in Rührwerkskugelmühlen, insbesondere in geschlossenen Rührwerkskugelmühlen. Die geschlossenen Rührwerkskugelmühlen zeigen den Vorteil, dass die Mahlenergie optimiert eingebracht wird.

- 5 Nachfolgend sollen das erfindungsgemäße Verfahren sowie die vorteilhaften Verwendungen des erfindungsgemäßen Additivs noch näher erläutert werden, auch im Hinblick auf erzielbare Vorteile:

10 Erfindungsgemäß wird durch Vermahlung von 4-basischem Bleisulfat in wässrigem Medium unter Zugabe spezieller feinteiliger Kieselsäure eine Aufschlämmung, die im Folgenden "Mikrosulfat" genannt werden soll, erzeugt. Ein handelsübliches 4-basisches Bleisulfat oder ein aus 4-basisch gereiften Platten gewonnenes 4-basisches Bleisulfat wird als Ausgangssubstanz in einem Nassmahlverfahren, z.B. mit Rührwerkskugelmühlen, insbesondere in der geschlossener Form, vorzugsweise auf  
15 eine mittlere Kristallgröße von weniger als 1 µm, vermahlen. Wesentlicher Punkt ist hierbei, dass der bezüglich der "Kieselsäure" angesprochene zusätzlichen Parameter eingehalten werden. So muß die Kieselsäure feinteilig sein. Vorzugsweise hat sie hydrophoben Charakter. Bevorzugt wird hierbei die angesprochene pyrogene Kieselsäure. Die pyrogene Kieselsäure zeigt den besonderen Vorteil, dass sie eine  
20 wünschenswerte Reinheit aufweist, so dass keine Fremdstoffe den Betrieb des Bleiakkumulators stören. Es ist dabei vorteilhaft, die feinteilige Kieselsäure schon im Ansatz dem zu mahlenden 4-basischen Bleisulfat zuzugeben. Allerdings ist auch eine Nachdosierung in einer geeigneten Dosieranlage möglich. Dies führt jedoch zu zusätzlichem wirtschaftlichen Aufwand und einer Verlängerung der gesamten  
25 Prozesszeit.

Es ist technisch vorteilhaft, beim Nassmahlprozess erzeugte Aufschlämmungen als Zugabe zum Mischprozess der aktiven positiven Massen bei der Herstellung der Bleiakkumulatoren zu verwenden. So kann die Aufschlämmung leicht mittels einer  
30 einfachen Dosiereinrichtung dem Mischprozess zugegeben werden. Eine Trocknung und Erzeugung eines Pulvers aus der Aufschlämmung ist möglich und in speziellen Anwendungsfällen sinnvoll, insbesondere im Rahmen einer Sprühtrocknung. In Folge des zusätzlichen Aufwandes und der Beachtung der Vorschriften des Arbeitsschutzes ist im allgemeinen im Hinblick auf mögliche Staubbelastungen die Erzeugung eines Pulvers



gegenüber dem Einsatz einer wässrigen Aufschlämmung nicht zu empfehlen.

Mit dem erfindungsgemäßen Gedanken, wie er vorstehend dargestellt wurde, ist auch in gutem Einklang die weitergehende erfindungsgemäße Lehre, wonach die feinteilige  
5 Kieselsäure, insbesondere in hydrophober und/oder hydrophiler Form, insbesondere in pyrogener Form in Verbindung mit feinteiligem 4-basischen Bleisulfat einer mittleren Teilchengröße von weniger als etwa 3 µm verwendet wird und diese beiden Komponenten einer positiven aktiven Masse für Bleiakkumulatoren zugegeben werden. Dabei werden die beiden Komponenten vorzugsweise nacheinander in die positive  
10 aktive Masse für Bleiakkumulatoren gegeben, wobei es besonders bevorzugt ist, zunächst das feinteilige 4-basische Bleisulfat und dann die feinteilige Kieselsäure der positiven Masse zuzugeben. Eine derartige Vorgehensweise erfordert in der Regel eine erhöhte Zugabe von feinteiliger Kieselsäure.

15 Nach Zugabe der erfindungsgemäß erhaltenen Aufschlämmung zu der positiven aktiven Masse während des Mischprozesses entsteht bei der anschließenden Reifung bei den nachfolgend genannten Ausführungsformen besonders feinkristallines 4-basisches Bleisulfat. Hieraus resultiert der Vorteil, dass die bestehenden Anlagen ohne Änderungen bei Einsatz des erfindungsgemäßen Additivs mit Vorteil genutzt werden  
20 können. Dabei ist es bevorzugt, dass das oben beschriebene Additiv in der positiven aktiven Masse für die Reifung und Trocknung von vereinzelter und nicht vereinzelter Platten bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren verwendet wird. Besonders vorteilhaft erfolgt die Reifung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, unter Dampfeinwirkung bei einer Temperatur von etwa mehr als 60°C, insbesondere  
25 bei einer Temperatur von etwa 80 bis 95°C, innerhalb von etwa 1 Stunde. Gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn die Reifung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, in Chargenkammern oder unter Dampfeinwirkung bei Temperaturen unterhalb etwa 60°C und innerhalb von 12 bis 24 Stunden durchgeführt wird.

30 Die Reifung der Platten kann jedoch auch in einem kontinuierlichen Reifungs- und Trocknungsprozess erfolgen. Besonders gute Ergebnisse werden dabei erzielt, wenn die Reifung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, in einem kontinuierlichen Reifungs- und Trocknungsprozess unter Dampfeinwirkung innerhalb

-9-

etwa 1 Stunde bei etwa 80 bis 95°C durchgeführt wird. Bei dem beschriebenen kontinuierlichen Reifungs- und Trocknungsprozess ist es besonders bevorzugt, dass die Reifung und Trocknung in einer mehrstufigen Trocknung bei ansteigenden Temperaturen erfolgt. Als besonders vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, dass die Trocknung bei ansteigenden Temperaturen bei etwa 50°C beginnt und ansteigend bis auf etwa 90°C, während etwa 1 bis 4 Stunden, insbesondere während etwa 2 bis 3 Stunden, durchgeführt wird.

Die gute Verteilbarkeit der 4-basischen Impfkristalle in der positiven aktiven Masse durch die feinteiligen Kieselsäuren führt bei der Reifung zu einer 4-basischen Kristallstruktur, die durch eine besonders enge Bandbreite an Kristallgrößen gekennzeichnet ist und sehr homogen zusammengesetzt ist. Dies gilt für Platten im Stapel als auch für gelockerte Platten bei der Reifung. Durch die enge Bandbreite an 4-basischen Kristallgrößen wird eine höhere Oberfläche bei gleichem Porenvolumen erreicht, anders ausgedrückt, ein höheres Porenvolumen bei gleicher Oberfläche der 4-basischen Kristalle erzielt. Der Vorteil besteht in einer Vergrößerung der Aufnahmemenge an Schwefelsäure in den freien Poren der Platte. Hierdurch verbessern sich die elektrischen Leistungsdaten. Für den Anwender von Mikrosulfat ergibt sich als wirtschaftlicher Vorteil die Möglichkeit der Einsparung an aktiver positiver Masse bei gleichen Leistungsdaten der Bleiakkumulatoren.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Lehre wird das gesamte Spektrum heutiger Anlagentechnik und üblicher Prozessabläufe abgedeckt. Heutige Pastierlinien mit den nachgeschalteten Stapelanlagen sowie alle gängigen Reifungs- und Trocknungskammern sind ohne Modifikation einsetzbar. Darüber hinaus kann künftig eine kontinuierliche Reifungs- und Trocknungstechnik in einem Gesamtzeitraum von etwa 3 bis 4 Stunden dargestellt werden. In allen angesprochenen Anwendungsfällen treten als Endprodukt feinkristalline 4-basische Bleisulfate mit Kristallgrößen von weniger als 10 µm auf. Die so erzeugten Platten sind ebenso leicht zu formieren, wie aus 3-basischen Bleisulfaten gefertigte.

\*\*\*

Patentansprüche

- 5
- 1.** Additiv zur Herstellung von positiven aktiven Massen für Bleiakkumulatoren auf der Basis feinteiligen 4-basischen Bleisulfats, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ein 4-basisches Bleisulfat einer mittleren Teilchengröße von weniger als etwa 3 µm sowie zur Verhinderung der Agglomeration der Teilchen des 4-basischen
- 10 Bleisulfats feinteilige Kieselsäure enthält.
- 2.** Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteilige Kieselsäure hydrophob und/oder hydrophil ist.
- 15 **3.** Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteilige Kieselsäure pyrogen ist.
- 4.** Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße des 4-basischen Bleisulfats kleiner als etwa 1,5 µm ist und insbesondere zwischen etwa 0,2 und 0,9 µm liegt.
- 20 **5.** Additiv nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteilige Kieselsäure eine spezifische Oberfläche nach BET von weniger als etwa 300 m<sup>2</sup>/g, insbesondere weniger als etwa 150 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 25 **6.** Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteilige Kieselsäure eine mittlere Teilchengröße von etwa 10 bis 120 nm, insbesondere von etwa 20 bis 80 nm, aufweist.
- 30 **7.** Additiv nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der feinteiligen Kieselsäure zwischen etwa 40 und 60 nm liegt.
- 8.** Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv, bezogen auf das Gesamtgewicht aus 4-basischem Bleisulfat und

-11-

feinteiliger Kieselsäure, etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere etwa 0,02 bis 5 Gew.-%, an feinteiliger Kieselsäure enthält.

5 **9.** Additiv nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteilige Kieselsäure in einer Menge von etwa 0,05 bis 0,5 Gew.-% vorliegt.

**10.** Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv in Form einer wässrigen Aufschlämmung vorliegt.

10 **11.** Additiv nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Aufschlämmung einen Feststoffgehalt von etwa 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere von etwa 20 bis 50 Gew.-%, aufweist.

15 **12.** Verfahren zur Herstellung eines Additivs nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass 4-basisches Bleisulfat in wässrigem Medium auf eine Teilchengröße von weniger als etwa 3 µm nassvermahlen wird, wobei dem zu vermahlenden oder vermahlten 4-basischen Bleisulfat feinteilige, Kieselsäure, insbesondere in hydrophiller und/oder hydrophober Form, zugegeben wird.

20 **13.** Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure pyrogene Kieselsäure ist.

25 **14.** Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das 4-basische Bleisulfat in Rührwerkskugelmøhlen, insbesondere in geschlossenen Rührwerkskugelmøhlen, nassvermahlen wird.

30 **15.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene wässrige Aufschlämmung des Mahlerzeugnisses durch Trocknen in ein Pulver überführt wird.

**16.** Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Aufschlämmung sprühgetrocknet wird.

-12-

- 17.** Verwendung des Additivs nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13 in der positiven aktiven Masse zur Reifung und Trocknung von vereinzelt und nicht vereinzelt Platten bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren.
- 5     **18.** Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reifung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, unter Dampfeinwirkung bei einer Temperatur von mehr als etwa 60 °C, insbesondere bei einer Temperatur zwischen etwa 80 und 95°C, innerhalb etwa 1 Stunde durchgeführt wird.
- 10    **19.** Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reifung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, in Chargenkammern oder unter Dampfeinwirkung bei Temperaturen unterhalb etwa 60 °C und innerhalb von 12 bis 24 Stunden durchgeführt wird.
- 15    **20.** Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reifung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, in einem kontinuierlichen Reifungs- und Trocknungsprozess unter Dampfeinwirkung innerhalb etwa 1 Stunde bei etwa 80 bis 95°C durchgeführt wird.
- 20    **21.** Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung der Platten in Stapeln, liegend, stehend oder hängend, in einem kontinuierlichen Reifungs- und Trocknungsprozess in einer mehrstufigen Trocknung bei ansteigenden Temperaturen durchgeführt wird.
- 25    **22.** Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei ansteigenden Temperaturen, beginnend bei etwa 50°C und ansteigend bis auf etwa 90°C, während etwa 1 bis 4 Stunden, insbesondere während etwa 2 bis 3 Stunden, durchgeführt wird.
- 30    **23.** Verwendung feinteiliger Kieselsäure, insbesondere in hydrophober und/oder hydrophiler Form, in Verbindung mit feinteiligem 4-basischen Bleisulfat einer mittleren Teilchengröße von weniger als etwa 3 µm, wobei diese beiden Komponenten einer positiven aktiven Masse für Bleiakkumulatoren zugegeben werden.

-13-

**24.** Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Komponenten nacheinander in die positive aktive Masse für Bleiakkumulatoren gegeben werden.

- 5    **25.** Verwendung nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst das feinteilige 4-basische Bleisulfat und dann die feinteilige Kieselsäure der positiven aktiven Masse für Bleiakkumulatoren zugegeben wird.